

POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN SUSPENSIÓN CON EL SISTEMA $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAlH}_4/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ EN PRESENCIA DE TIBA

Rogelio Charles Galindo¹, Scott Collins², Odilia Pérez Camacho^{1*}

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah, 25253, odilia@ciqa.mx

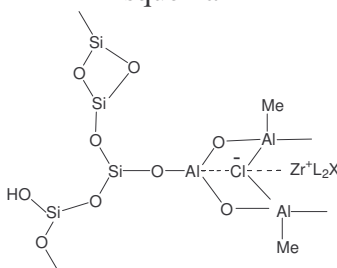
²Department of Polymer Science, University of Akron, 170 University Circle, Akron OH 44325-3909 collins@uakron.edu

Abstract. En este trabajo se reporta la evaluación de la actividad catalítica del pre-catalizador $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAlH}_4$, soportado en diferentes tipos de sílica comparando además con el sistema tradicional dicloruro de zirconoceno. El pre-catalizador mostró mayor actividad catalítica cuando fue soportado en sílica gel que cuando fue soportado en sílica PQ. La actividad de $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica PQ también fue evaluada en presencia de TIBA, mostrando que los polímeros obtenidos son característicos de polimerizaciones en fase homogénea.

Introducción

Los procesos de polimerización comerciales que producen poliolefinas con catalizadores metallocenos requieren del uso de sistemas heterogéneos, inmovilizados en un soporte inorgánico o polimérico. Las ventajas de la heterogenización incluyen la obtención de polímeros de mayor densidad de masa, menor cantidad de co-catalizador en la reacción de polimerización y morfología uniforme del polímero, entre otras. Los metallocenos soportados y activados con MAO fueron estudiados por primera vez por Sinn y Kaminski¹ y a partir de ellos, muchos tipos de catalizadores metallocenos soportados han sido obtenidos². Ribeiro y colaboradores³ describieron diferentes métodos para la inmovilización de metallocenos sobre sílica, encontrando que además del previo tratamiento térmico del soporte, la desactivación de los grupos hidroxilo con MAO, alquilaluminios o clorosilanos, seguido de la impregnación del metalloceno, resultó ser uno de los métodos más adecuados para los complejos de este tipo. La interacción del MAO y el metalloceno con la sílica fue propuesta por Chien y He⁴ como especies iónicas estabilizadas por complejos aluminoxanos coordinantes “corona”, como se representa en el Esquema 1.

Esquema 1



Posteriormente se encontró que algunos de los problemas de los metallocenos inmovilizados activados con MAO, era su desorción o lixiviación. Kaminsky y colaboradores⁵ fueron los primeros en proponer que el trimetilaluminio (TMA) presente en el MAO causaba la desorción de los metallocenos soportados en sílica y en presencia de MAO, el sistema podía ser activo en solución. Recientemente Jani y colaboradores⁶ demostraron que eliminando el

TMA del MAO como activador, se evitaba la desorción del precatalizador, y se aseguraba una polimerización en fase heterogénea.

En nuestro grupo se han sintetizado nuevos precursores a base de metallocenos, los cuales han podido ser heterogenizados en sílica modificada con MAO, específicamente el hidruro-alumohidruro $\text{nBuCp}_2\text{ZrHAlH}_4$, el cual mostró alta actividad catalítica al ser activado con MAO. En este trabajo se reporta el efecto de un alquilaluminio, el *tri*-isobutilaluminio (TIBA) en el pre-catalizador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en sílica modificada con MAO libre de trimetilaluminio. La actividad catalítica y las características del polímero obtenido con el mismo sistema activado con MAO, se comparan y se describen a continuación.

Sección Experimental

La síntesis del precatalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno y su heterogenización en sílica se llevaron a cabo en atmósfera de Ar, mediante la técnica Schlenk. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 mL, equipado con atmósfera inerte y vacío, control de temperatura, presión y buretas de adición. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por GPC en un cromatógrafo de permeación en gel Hewlett Packard 1100, y por DSC en un TA Instruments MDSC 2929. La sílica utilizada como soporte fue sílica gel de área de superficie $500 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de 0.75 cc/g de malla de 60\AA (Aldrich). La sílica esférica utilizada fue sílica PQ MS-3040 (PQ corporation) de área superficial de $416 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de 3.23 mL/g con diámetro de poro promedio de 311\AA .

Síntesis y Heterogenización del pre-catalizador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$

El $(\text{nBuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ se sintetizó a partir de $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ y LiAlH_4 en éter etílico a 0°C , el disolvente se evacuó, y el compuesto se extrajo en tolueno, para ponerse en contacto con la sílica, previamente deshidratada y modificada con MAO libre de TMA. El hidruro-alumohidruro se agitó por 6 horas bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente, observando un cambio del soporte de blanco a rosa o rosado. Para la heterogenización en sílica gel se utilizaron relaciones del 1% en peso del pre-catalizador con respecto al peso de la sílica modificada con MAO y para la sílica PQ (modificada con MAO) se utilizaron relaciones molares Al:Zr de 100:1, 70:1, 40:1 y 10:1 de acuerdo al contenido de MAO determinado gravimetricamente de 19.3%. La sílica impregnada fue lavada varias veces con tolueno, para quitar los residuos de hidruro-alumohidruro y se secó a vacío por varias horas.

Reacciones de Polimerización

El reactor de 600 mL fue previamente tratado con trietilaluminio a 90°C por una hora, para eliminar cualquier residuo de sustancias próticas. El disolvente, tolueno o iso-octano (200 mL) se cargó al reactor y se adicionó 4mL de MMAO como purificador del sistema y se calentó por 30 minutos a la temperatura requerida. El pre-catalizador se activó aparte en un Schlenk de 100 mL con la cantidad necesaria de una solución de MAO al 10% en tolueno, y se adicionó al reactor bajo atmósfera de Ar. El argón se purgó del reactor y se presurizó con etileno a 42 psi, registrando el consumo de etileno en un flujómetro Gilmont con escala de 0 a 100 mL/min . La reacción se llevó a cabo por 30 minutos. El reactor se despresurizó y se adicionó metanol acidificado al 10% con HCl para eliminar los residuos de MAO. El polímero formado se lavó con metanol y se secó en estufa de vacío por 2 horas.

Resultados y Discusión

Los resultados de las reacciones de polimerización de etileno llevadas a cabo con el pre-catalizador $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica gel y sílica PQ se muestran en las Tablas 1 y 2 respectivamente. La actividad catalítica del sistema hidruro-alumohidruro se compara en los dos tipos de sílica con su análogo dicloruro de zirconoceno (sistema catalítico tradicional), heterogenizado bajo las mismas condiciones.

Tabla 1.-Polimerización de etileno con los sistemas $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$ activados con MAO.

Catalizador	T(°C)	Cat (10^{-7})	A (tons PE/mol Zr- h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm (°C)
* $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$	50	1.45	34.56	203	1.48	137.17
** $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$	50	7.14	26.03	267	2.65	143.33
* $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$	75	3.05	52.82	91	1.26	135.26
** $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$	75	4.55	42.56	79	2.31	134.71

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), presión de etileno de 42 psi, t=30 min.

A= Actividad Catalítica.

$(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2$ y $(nBuCp)_2ZrCl_2/MSiO_2$ heterogenizados en sílica gel modificada con MAO

* 0.076% Zr **0.025% Zr

En la Tabla 1 se observa que tanto a 50 como a 75°C, el sistema hidruro-alumohidruro de zirconoceno es aproximadamente un 24% más activo que su análogo dicloruro de zirconoceno soportado bajo las mismas condiciones. Lo anterior demuestra la importancia del nuevo sistema catalítico, que a pesar de ser un complejo altamente sensible, puede ser estabilizado mediante la reacción de heterogenización en sílica, mostrando muy altas actividades catalíticas.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las reacciones de polimerización del hidruro-alumohidruro $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en sílica PQ, soporte de superficie esférica y regular, lo cual generaría impregnaciones más uniformes y sitios activos mejor distribuidos.

Tabla 2.-Polimerizaciones de etileno con $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ a diferentes relaciones molares Zr:Al activados con MAO

ZrHAlH ₄ /MSiO ₂ (Zr:Al)	*% Zr	C	PE (g)	Cat (10^{-6})mol	A (tons PE/mol Zr-h)
100:1	0.37	0.05	2.0	2.03	2.03
70:1	0.39	0.05	3.5	2.14	3.28
40:1	0.59	0.05	6.6	2.23	4.12
10:1	1.71	0.05	15.4	9.37	3.31

Polimerizaciones en isooctano (200 mL), T=50°C, presión de etileno de 42 psi, t=30 min.

* Determinado por Absorción Atómica, C= gramos de Catalizador

A= Actividad Catalítica. $(nBuCp)_2ZrHAlH_4/MSiO_2/MAO$ heterogenizado en sílica PQ modificada con MAO

En la Tabla 2 se observa que al aumentar la concentración de Zr en el soporte, la actividad del sistema catalítico aumenta, sin embargo a concentraciones mayores (1.71%) disminuye probablemente debido a que a cierta concentración de sitios activos aumentan las reacciones por desactivación bimolecular del catalizador.

Si se comparan las actividades catalíticas, obtenidas por el $(nBuCp)_2ZrHAlH_4$ soportado en los dos tipos de sílica (Tablas 1 y 2) se puede notar claramente que el sistema mostró ser mucho más activo cuando fue soportado en sílica gel. Los resultados anteriores son contrarios a lo que se esperaba, para un soporte uniforme, sin embargo lo anterior puede ser debido a que probablemente por esta misma razón, la sílica PQ mostró mayores porcentajes de impregnación de precatalizador, el cual a estas concentraciones puede sufrir recombinaciones moleculares en mayor proporción, mostrando bajas actividades catalíticas. El efecto de un trialquilaluminio como el TIBA fue evaluado en la actividad catalítica de los pre-catalizadores impregnados en diferentes relaciones molares (Al:Zr) en sílica PQ previamente modificada con MAO (libre de TMA). Los resultados y las condiciones de las reacciones de polimerización se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3.- Reacciones de polimerización con los pre-catalizadores soportados en sílica PQ modificada con MAO

Catalizador	*% Zr	Moles Cat	Relación (TIBA:Zr)	A (tons PE/mol Zr-h)	Mw ($\times 10^{-3}$)	$\frac{Mw}{Mn}$	Tm (°C)
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂ 100:1	0.33	1.78×10^{-06}	2300	29.86	143	1.48	137.06
ZrHAlH ₄ /MSiO ₂ 10:1	2.98	1.63×10^{-05}	250	2.05	160	1.47	135.06
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂ 100:1	0.57	3.12×10^{-06}	1300	15.30	148	1.46	134.96
Cp ₂ ZrCl ₂ /MSiO ₂ 10:1	1.67	9.15×10^{-06}	450	2.89	154	1.57	137.55

Polimerizaciones en hexano (350 mL), T=60°C, presión de etileno de 100 psi, temperatura de 60°C, t=30 min.

A= Actividad Catalítica.

* Determinado por Absorción Atómica

En relación a la cantidad de zirconio impregnado en los soportes, se puede observar que a menor concentración de catalizador, la actividad catalítica aumenta, y un efecto contrario se observa con la adición de TIBA donde a mayor concentración la actividad aumenta considerablemente. En la Tabla 3 se hace también una comparación con el sistema tradicional dicloruro de zirconoceno, mostrando un efecto similar que en el hidruro-alumohidruro, sin embargo presentó mayor aumento en la actividad en el sistema impregnado en relación 100:1 (Al:Zr) donde hay menor concentración de zirconio en el soporte. Los polímeros obtenidos muestran pesos moleculares altos, característicos de sistemas catalíticos altamente activos, y polidispersidades muy angostas, menores de dos, características de polímeros generados por sistemas homogéneos, por lo que se puede considerar que los sistemas sufrieron lixiviación o desorción. Lo anterior puede ser posible en base a lo reportado por Kaminsky⁵ y Jani⁶ sobre el efecto de desorción o lixiviación que generan los alquilaluminios en los metalocenos soportados en sílica modificada con MAO. La forma en que el alquilaluminio desplaza el par iónico $(MAO)^-(ZrL_2X)^+$ del soporte de sílica, no es bien esclarecida aún, sin embargo se cree que tiene alguna relación con la facilidad de rompimiento del enlace Si-O, su alquilación y formación de enlaces Al-O, reportado por Mulhaupt en polisiloxanos⁷.

Conclusiones

El hidruro-alumohidruro $(n\text{BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ soportado en diferentes tipos de sílica, gel y PQ, mostró ser un sistema estable, altamente activo a la polimerización de etileno. El contenido de zirconio en los soportes generalmente mostró un efecto inverso en la actividad de los precatalizadores heterogenizados, a menor porcentaje de Zr, mayor actividad catalítica. La influencia de un trialquilaluminio en el sistema catalítico soportado mostró desorción o lixiviación del catalizador de acuerdo a lo reportado para los sistemas tradicionales dicloruros de zirconceno, formando polímero de alto peso molecular con polidispersidades muy angostas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por la beca de doctorado otorgada a R.Charles, al CIQA y al departamento de Ciencias Poliméricas de la Universidad de Akron, por el apoyo otorgado al presente trabajo.

Referencias

1. a) Sinn H., Kaminsky W.O., Vollmer H.J., Woldt R. (BASF) US Pat. 403 344, 1983. b) Kaminsky W., Miri M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1985**, 23, 2151.
2. Chien J.C.W., *Metallocen Based Polyolefins*, ed. John Scheirs, Walter Kaminsky, Ed. Wiley & Sons, **2000**, 1(8) 173.
3. M.R. Ribeiro, A. Deffieux, and M.F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1224.
4. Chien J.C., He D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 1603.
5. Kaminsky, W.; Strubel, C.J. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 128, 191.
6. Jani P.J. Turunen, Tuula T. Pakkanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 100, 4632.
7. R. Mulhaupt, J. Calabrese, and S.D. Ittel, *Organometallics*, **1991**, 10, 3403.